

模拟酸雨对红壤中铝和水溶性有机质溶出及重金属活动性的影响*

郭朝晖 黄昌勇

廖柏寒

(浙江大学环境与资源学院, 杭州 310029)

(湖南农业大学资源环境学院, 长沙 410128)

摘 要 在模拟酸雨作用下, 研究了重金属污染和未污染的酸性红壤和黄红壤中铝和水溶性有机质的溶出以及对重金属活动性的影响。结果表明, 随模拟酸雨 pH 值下降, 土壤 pH 值和盐基饱和度明显降低, 而交换性酸度明显增加, 污染土壤中交换性氢含量比未污染土壤高, 而交换性铝含量比未污染土壤低。铝溶出量与模拟酸雨 pH 值密切相关, 当模拟酸雨 pH 值在 5.60~3.50 时, 供试红壤浸出液中铝浓度几乎在同一水平; 当 pH \geq 4.50 时, 供试黄红壤中溶出铝亦未明显变化; 当模拟酸雨 pH = 3.50 时, 未污染黄红壤中铝溶出明显增多; 当 pH = 3.00 时, 供试土壤中铝溶出量急剧增加。随模拟酸雨 pH 值下降, 污染土壤中铝溶出比未污染土壤低, 而有效态重金属活动性明显增加; 污染土壤中水溶性有机质比未污染土壤溶出明显增加, 水溶性有机质-重金属络合体促进了重金属的溶解迁移行为。

关键词 模拟酸雨, 重金属, 铝, 水溶性有机质, 浸泡平衡实验

中图分类号 S155.32

酸雨是一个全球性环境问题, 北美、欧洲和亚洲是当今世界广为关注的三大酸沉降地区。在我国南方地区的酸雨比较严重^[1], 这大大加剧了我国南方地区大面积分布的可变电荷土壤的酸化进程^[2,3]。我国南方地区有色金属矿产资源丰富, 由采矿、冶炼、电镀等工业活动带来的红壤重金属污染比较普遍, 酸沉降作用对土壤重金属的活化, 对进一步加速土壤污染退化有不可低估的影响。有关红壤的酸化、退化问题已做过不少的详细研究。然而, 酸沉降作用下, 红壤酸化过程中铝和水溶性有机质的溶出, 及其对污染土壤中重金属活性等化学行为的研究则少见报道。本文以酸性红壤和黄红壤为供试材料, 探讨模拟酸雨作用下土壤中铝和水溶性有机质溶出以及对土壤中重金属活动性的影响。

1 材料与与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为由砂页岩发育而成的红壤(取自长沙)和花岗岩发育而成的黄红壤(取自郴州), 均为 0~30 cm 的森林表层土壤, 主要粘土矿物为高岭石。其基本理化性质见表 1。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of tested soils

土样 Soil sample	pH	有机质含量 Content of OM (g kg ⁻¹)	CEC (cmol kg ⁻¹)	盐基饱和度 Base saturation (%)	交换性酸度 Exchangeable acidity (μ mol kg ⁻¹)	重金属含量 Total content of heavy metals (mg kg ⁻¹)		
						Cd	Cu	Zn
红壤	4.68	23.07	9.77	12.20	4.15	nd ¹⁾	31.71	238.98
黄红壤	4.40	21.63	11.13	7.10	4.99	nd	22.96	328.70

1) nd 表示没有检测出来

* 教育部科学技术研究重点项目([2000]156-00209)和科技部中法先进研究计划项目(PRA E00-04)

收稿日期: 2001-06-15; 收到修改稿日期: 2001-10-04

1.2 模拟酸雨配制与实验设计

根据湖南长沙市酸雨沉降水平及我国南方地区酸雨沉降发展趋势^[1,4,5], 本研究的模拟酸雨系列按酸雨 pH 值和 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 4 种离子进行设计(表 2)。AR3 为基础模拟酸雨, 在此代表采样点长沙地区的酸雨情况; AR1 为模拟临界酸雨(对照)。AR2 在此代表采样点郴州地区的酸雨情况; AR4 为模拟强酸度、高离子浓度下的酸雨沉降情况。其中, $[\text{SO}_4^{2-}]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 摩尔比为 3.88; $[\text{Ca}^{2+}]$ 与 $[\text{NH}_4^+]$ 摩尔比为 0.91; Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ 仅作为溶液平衡离子。所用化合物为 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgSO_4 、 K_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 H_2SO_4 。

表 2 模拟酸雨溶液 pH 值及离子浓度($\mu\text{mol L}^{-1}$)

Table 2 The pH values and ion concentrations of simulated acid rains ($\mu\text{mol L}^{-1}$)

酸雨	Acid rain	pH	SO_4^{2-}	NO_3^-	Ca^{2+}	NH_4^+	Mg^{2+}	K^+	Na^+
AR1		5.60	53.75	13.87	34.93	38.34	3.29	4.86	9.13
AR2		4.50	80.65	20.81	52.40	57.50	4.94	7.29	13.70
AR3		3.50	107.50	27.74	69.86	76.67	6.58	9.72	18.26
AR4		3.00	215.00	55.48	139.72	153.34	13.16	19.44	36.52

在供试土壤中加入一定量的 Cd、Cu、Zn 氯化物溶液, 使之成各含外源重金属浓度为 200 mg kg^{-1} 水平的污染土壤。充分吸附平衡 15 d 后, 自然风干, 过 2 mm 筛后进行连续浸泡平衡实验。取上述过 2 mm 筛土壤用量 30 g, 用 150 ml 模拟酸雨溶液(液土比为 5:1)进行浸泡, 实验处理重复 3 次。浸泡样品每 12 h 振荡 15 min, 每 48 h(2 d)后离心取样。连续浸泡 10 d, 共取样 5 次。离心液全部过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜, 过滤水样于冰箱 4°C 下冷藏, 用于水溶性有机质和铝含量的测定。

1.3 测试项目与方法

水样中铝用铝试剂-双波长比色法^[6]; 水溶性有机质用 TOC-500 分析仪测定; 土壤 pH 值用 Mettler toledo 320 pH 计测定^[7]; 有机质用外加热- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 容量法^[7]; 机械分析用比重计法^[7]; 交换性酸度(包括交换性氢和交换性铝)用 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液淋洗法^[7]; 阳离子交换量用 1 mol L^{-1} 中性醋酸铵浸提-碱解蒸馏法^[7]; 有效态重金属用 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液浸提^[7], 重金属全量用高氯酸和氢氟酸消煮, 然后用 AA-6800 型原子吸收分光光度计测定。测定结果进行方差分析。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸雨和重金属的联合作用对红壤和黄红壤酸化的影响

2.1.1 土壤 pH 值和交换性酸度 从表 3 可看出, 在模拟酸雨连续浸泡下, 随模拟酸雨酸度增加, 红壤和黄红壤 pH 值均依次下降。但是, 由于供试红壤和黄红壤均为强酸性土壤(表 1), 模拟酸雨系列中 AR1 和 AR2 的 pH 值比供试土壤 pH 值稍高或相当, 模拟酸雨连续浸泡后, 供试红壤和黄红壤 pH 值与土壤的原始 pH 值比较并未下降, 反而有所升高; 在 pH 3.50 模拟酸雨连续浸泡后, 供试红壤和黄红壤 pH 值与供试土壤原 pH 值差异不明显, 这可能是土壤对酸雨溶液的缓冲性能较强, 同时模拟酸雨溶液中的盐基离子对土壤的酸化起了一定的缓冲作用; 当用 pH 3.00 模拟酸雨溶液连续浸泡后, 供试红壤和黄红壤 pH 值比原始 pH 值才明显下降, 并且污染土壤 pH 值下降比未污染土壤更加明显。尽管模拟酸雨溶液中盐基离子同样具有一定的缓冲能力, 但土壤 pH 值可能已主要受模拟酸雨的酸度控制, 表明 $\text{pH} \leq 3.00$ 的强酸性模拟酸雨能使供试土壤明显酸化。在系列模拟酸雨作用下, 连续浸泡后红壤和黄红壤中交换性酸度随模拟酸雨溶液酸度增大而增加, 特别是土壤中交换性铝含量明显增高。但在两个供试土壤中, 未污染土壤中交换性铝含量比污染土壤高, 而交换性氢含量, 则未污染土壤明显低于污染土壤, 这可能是未污染土壤经连续浸泡后活性铝被活化溶出, 对模拟酸雨中 H^+ 离子有一定的缓冲作用^[8]。而在污染土壤中, 由于吸附在土壤上的重金属离子参与了交换作用, 金属离子没有这种缓冲能力, 其与模拟酸雨中 H^+ 发生交换后, 酸雨对土壤中交换性酸度的作用增强。

2.1.2 土壤盐基饱和度 由表 3 可见, 模拟酸雨连续浸泡后, 污染和未污染供试土壤的盐基饱和度均有所下降。但我国南方红壤和黄红壤高度风化, 阳离子交换量相对较低, 不同处理之间的土壤盐基饱和和

度有很大差异。随模拟酸雨溶液酸度增大,供试土壤盐基饱和度依次明显降低。经 AR1 和 AR2 连续浸泡作用后,污染土壤盐基饱和度比未污染土壤低;经 AR3 和 AR4 连续浸泡作用后,污染土壤盐基饱和度比未污染土壤高,盐基饱和度的这种变化趋势表明可能是污染红壤和黄红壤重金属离子在阳离子交换过程中参与了交换,特别是在模拟酸雨酸度较强的情况下,这种影响作用更趋明显。

表 3 模拟酸雨下供试土壤 pH 值、交换性酸度、盐基饱和度及有效态重金属含量的动态变化

Table 3 Changes of pH value, content of exchangeable acidity, base saturation and available heavy metals affected by simulated acid rains in tested soils

供试土壤 Soil tested	模拟酸雨 Simulated acid rain	pH	盐基饱和度 Base saturation (%)	交换性酸度 Content of exchangeable acidity (mmol kg^{-1})			有效态重金属含量 Content of available heavy metals (mg kg^{-1})		
				H	1/3Al	H+ 1/3Al	Cd	Cu	Zn
红壤	AR1	4.92	7.92	0.18	3.32	3.50	0.00	3.27	3.05
	AR2	4.92	8.50	0.18	3.35	3.53	0.00	2.34	2.48
	AR3	4.63	4.17	0.18	3.68	3.86	0.00	2.09	2.43
	AR4	4.35	1.32	0.34	4.41	4.75	0.00	2.00	1.96
污染红壤	AR1	4.84	5.67	0.39	2.33	2.72	88.26	104.56	63.71
	AR2	4.80	5.47	0.41	2.53	2.94	83.24	105.05	59.27
	AR3	4.51	5.05	0.39	3.17	3.56	63.70	103.07	48.09
	AR4	4.25	3.61	0.52	3.57	3.79	15.84	78.39	13.07
黄红壤	AR1	4.58	3.99	0.12	4.80	4.92	0.00	2.12	4.49
	AR2	4.58	3.84	0.12	5.43	5.55	0.00	1.95	4.37
	AR3	4.46	2.29	0.17	5.70	5.87	0.00	1.81	3.90
	AR4	4.35	1.76	0.31	5.71	6.02	0.00	1.59	3.80
污染黄红壤	AR1	4.57	3.66	0.26	4.03	4.29	39.92	78.02	28.90
	AR2	4.55	3.11	0.29	3.93	4.22	35.38	77.40	26.73
	AR3	4.35	2.96	0.26	4.63	4.89	18.14	67.60	16.90
	AR4	4.17	2.55	0.38	4.86	5.24	5.53	53.73	9.21

2.2 模拟酸雨下土壤中铝的溶出及对土壤中有效态重金属活动性的影响

模拟酸雨对未污染和污染土壤连续浸泡 10 d, 土壤中可溶出的铝从图 1 可见, 供试土壤中铝溶出量与模拟酸雨 pH 值密切相关, 但红壤和黄红壤间存在明显的差异。对红壤而言, 当模拟酸雨 AR1、AR2、AR3 系列(pH 值在 5.60、4.50、3.50) 浸泡后, 污染和未污染红壤浸出液中铝浓度几乎保持在同一水平; 当用 AR4(pH 为 3.00) 浸泡时, 浸出液中铝浓度急剧增高。而在黄红壤上, 当 $\text{pH} \geq 4.50$ 时, 土壤中铝溶出未产生明显变化; 当用 pH 为 3.50 的 AR3 浸泡后, 未污染黄红壤中溶出的铝明显增多; 当用 pH 为 3.00 的模拟酸雨 AR4 时, 未污染黄红壤中铝溶出量急剧增加。但对污染黄红壤浸泡过程中, 浸出液中铝含量产生一个高-低-高的现象, 在第 4 天取样的浸出液中铝浓度明显下降。从图 1 中还可看出, 未污染土壤铝的溶出量高于污染土壤。特别是 AR4 模拟酸雨(pH 3.00) 连续浸泡时更加明显, 未污染红壤中铝溶出量是污染红壤中铝溶出量的 1.83 倍, 而未污染黄红壤中铝溶出量是污染黄红壤中铝溶出量的 2.27 倍。这可能主要与模拟酸雨作用下, 土壤中固相铝(有机结合态铝、铝硅酸盐和三水铝石等)在强酸性酸雨活化过程中, 不同结合形态的固相铝的活化机制影响着土壤对酸的缓冲效率及土壤溶液中铝浓度^[9]。土壤溶液中铝绝大部分来源于土壤固相铝的活化^[10,11], 随模拟酸雨平衡浸泡, 土壤中固相铝在模拟酸

雨作用下转化成活性铝, 酸性土壤中部分游离羟基铝离子和有机结合态等活性铝吸附于土壤胶体表面, 酸雨中 H^+ 和其它阳离子与土壤中游离铝和胶体表面可交换性铝在浸泡作用下通过离子交换作用与浸出液中铝保持动态平衡。而污染土壤中固相铝和重金属被同时酸解为可溶性羟基铝和重金属离子, 铝为三价阳离子, 二价重金属离子具有更强的交换迁出能力, 污染土壤中粘粒表面阳离子交换位置上的重金属离子被交换出来, 破坏了土壤中活性态铝对酸的缓冲容量。同时由于活性态铝释放出来后在酸性土壤中形成一系列带不同电荷、不同组成的铝羟基水合离子, 使得激活的大部分铝离子形成络合离子或吸附在土壤粘粒表面阳离子交换位置上, 表 3 结果也说明了污染土壤中交换吸附位置上保留了大量铝, 污染土壤中铝溶出量比未污染土壤低。从表 3 中可进一步看出, 污染土壤中铝溶出量低主要是污染土壤中有效态重金属活动性提高的影响。随模拟酸雨酸度增加, 红壤和黄红壤中有效态 Cd、Cu、Zn 含量显著下降, 在未污染红壤和黄红壤上, 在 AR2 和 AR3 作用下, 土壤中有效态 Cu、Zn 含量与 AR1 相比均达显著水平, AR4 与 AR1 相比达极显著水平; 而在污染红壤和黄红壤上, AR3 作用下土壤中有效态 Cd、Zn 含量与 AR1 相比达显著水平, AR4 与 AR1 相比土壤中有效态 Cd、Cu、Zn 含量达极显著水平; 但污染土壤中有效态 Cu 含量远远高于有效态 Cd、Zn 含量。说明等量外源重金属污染下, 土壤中 Zn、Cd 溶出、释放比 Cu 强。一般说来, 可交换态重金属在中性条件下就可释放出来, 最易为生物所利用; 而有机结合态则由于我国红壤主要分布在高温多湿的南方地区, 常常是氧化、还原条件交替以及酸性环境条件的影响, 亦能向交换态转化并释放出来供生物利用, 因此, 在酸性环境下, 红壤和黄红壤中有效态重金属随模拟酸雨酸度增大而活动性大大增强, 有效态重金属在强酸雨作用下释放非常强烈, 污染土壤中铝毒害作用虽然有所下降, 但重金属在酸雨作用下同时得到激活并和铝一起溶出, 加重了短期内重金属的生态危害性。

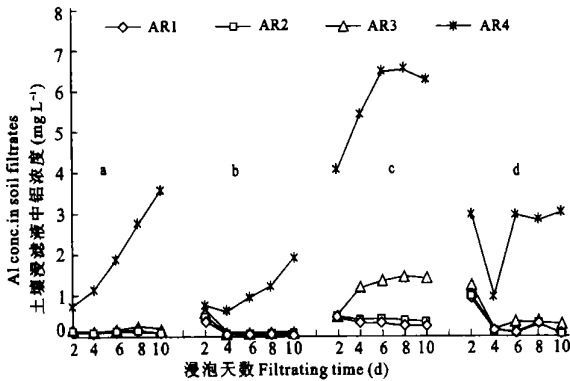


图 1 模拟酸雨下供试土壤浸滤液中铝浓度的变化

(a. 红壤; b. 污染红壤; c. 黄红壤; d. 污染黄红壤)

Fig. 1 Changes aluminum conc. in tested soil filtrates affected by simulated acid rains

2.3 模拟酸雨下土壤水溶液中水溶性有机质含量以及对有效态重金属活动性的影响

从图 2 中可看出, 在污染和未污染土壤上, 随模拟酸雨连续浸泡, 土壤水溶液中水溶性有机质含量明显下降; 模拟酸雨对污染红壤和黄红壤中水溶性有机质溶出的影响明显大于未污染土壤, 污染土壤中水溶性有机质的溶出增强; 模拟酸雨作用下, 污染红壤水溶液中水溶性有机质含量明显高于污染黄红壤。当模拟酸雨 $pH \geq 4.50$ 时, 污染与未污染红壤水溶液中水溶性有机质含量比在 $pH \leq 3.50$ 模拟酸雨浸出液中高, 说明强酸性环境条件下, 随酸雨酸度进一步增大, 土-水系统中水溶性有机质溶出反而有所降低, 未污染红壤在连续浸泡前期出现差异, 而污染红壤却在连续浸泡后期出现差异, 但均未达到显著水平。在系列模拟酸雨溶液浸泡下, 污染和未污染黄红壤中水溶性有机质随连续取样其含量以大致相同的水平溶出, 说明水溶性有机质的溶出与土壤质地、土壤有机质含量等密切相关。然而, 水溶性有机质(如富里酸 FA) 移动性强, 对重金属具有较强的络合能力。污染土壤中水溶性有机质就充当了助溶

剂和载体,有效态重金属含量相对增多,促进了重金属的溶解迁移行为^[12]。污染土壤中水溶性有机质溶出量剧增,水溶性有机质-重金属络合物在土壤中随土壤溶液运动而流出土体进入其它环境,有效态重金属的溶出、迁移量将明显增加,重金属的环境危害效应加重。然而,由于土壤中有有机质含量较低的缘故,强酸性模拟酸雨作用下土壤水溶性有机质溶出量虽稍有下降,但与酸性较弱模拟酸雨作用下土壤水溶性有机质溶出量差异不显著。这种趋势可能是较强酸性条件下水溶性有机质被高度质子化^[13],质子化的水溶性有机质反而不如在中性或弱酸性环境条件下的迁移性能强;由于质子化,束缚重金属离子能力被削弱,对重金属溶出的贡献反而相对降低^[13]。因此,在强酸性环境下,有机质含量较低的南方酸性土壤中水溶性有机质对土壤中重金属活性影响效果不显著。

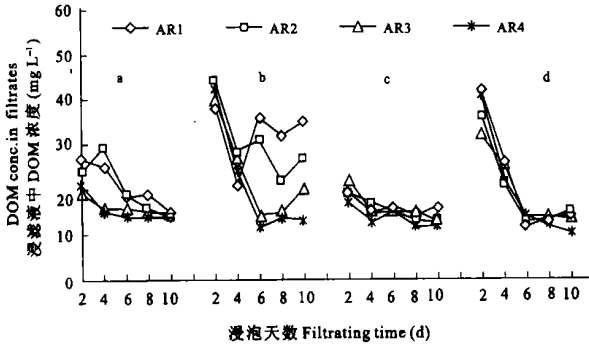


图2 模拟酸雨下供试土壤浸滤液中水溶性有机质浓度的变化
(a. 红壤; b. 污染红壤; c. 黄壤; d. 污染黄壤)

Fig.2 Changes dissolved organic matter conc. in tested soil filtrates affected by simulated acid rains

3 结论

模拟酸雨作用于酸性红壤和黄壤上,供试土壤 pH 值和盐基饱和度明显降低而土壤交换性酸度明显增加,污染土壤中交换性铝含量比未污染土壤低而交换性氢含量比未污染土壤高;污染土壤由于金属离子参与交换作用,缓冲能力较弱;供试土壤中铝的溶出与模拟酸雨 pH 值密切相关。在污染和未污染红壤上,当模拟酸雨 pH 值在 5.60~3.50 之间,浸出液中铝浓度几乎保持在同一水平;在污染和未污染黄壤上,当 pH \geq 4.50 时,土壤中铝溶出未产生明显变化;当 pH 为 3.50 时,未污染黄壤中铝溶出明显增多,AR3 水样中铝含量明显高于 AR1、AR2,模拟酸雨 pH 值对黄壤中铝溶出影响明显;当 pH 为 3.00 时,红壤和黄壤中铝溶出量急剧增加,污染土壤中铝的溶出比未污染土壤低,但由于污染土壤中重金属活性增强导致了更为严重的生态环境效应。模拟酸雨明显促进了污染土壤中水溶性有机质的溶出,污染土壤中水溶性有机质溶出比未污染土壤强,水溶性有机质-重金属络合物的形成促进了重金属的溶解迁移行为^[12],重金属的生态环境危害效应加强。随模拟酸雨 pH 值下降,供试土壤水溶液中水溶性有机质含量变化不显著;有机质含量较低的南方酸性土壤中水溶性有机质对土壤中重金属活性影响效果不显著。

参考文献

1. 丁国安, 徐晓斌, 房秀梅, 等. 中国酸雨现状及发展趋势. 科学通报, 1997, 42(2): 169~173
2. 陶福祿, 冯宗炜. 中国南方土壤对酸沉降的敏感性. 环境科学学报, 2000, 20(1): 126~128
3. 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸敏感性的研究. 土壤学报, 1994, 31(4): 348~354
4. 齐立文, 王文兴. 我国南方酸雨的主要特征. 见: 陈志远主编. 中国酸雨研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 11~23
5. 吴甫成, 吴君维, 王晓燕, 等. 湖南酸雨污染特征. 环境科学学报, 2000, 20(6): 807~809
6. 王林, 鲁化永. 铝试剂-双波长分光光度法测定水中微量铝. 工业水处理, 1996, 16(6): 34~35
7. 鲁如坤主编. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 1999

8. Berggren D, Mulder J. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4 167~ 4 180
9. Salm C Van der, Westerveld JW, Verstraten JM. Release rate of aluminum from inorganic and organic compounds in a sandy podzol, during laboratory experiments. *Geoderma*, 2000, 96: 173~ 198
10. Mulder J N, Breen van, Ijck H C. Depletion of soil aluminum by acid deposition and implications for acid neutralization. *Nature*, 1989, 337: 247~ 249
11. 傅柳松, 吴杰民, 杨影, 等. 模拟酸雨对土壤活性铝释放影响研究. *环境科学*, 1993, 14(1): 20~ 24
12. 白瑛. 胶体吸附与土壤重金属容量. *农业环境保护*, 1986, 24: 23~ 27
13. Kalbitz K, Wemmi R. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *The Science of the Total Environment*, 1998, 209: 27~ 39

EFFECT OF SIMULATED ACID RAIN ON RELEASE OF ALUMINUM AND DISSOLVED ORGANIC MATTER (DOM) AND MOBILITY OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED RED SOILS

Guo Zhao-hui Huang Chang-yong

(College of Environment and Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Liao Bo-han

(College of Natural Resources and Environmental Sciences, Hunan Agricultural University, Changsha 410128, China)

Summary

Through continuous bathe equilibrium experiments, the release of aluminum and dissolved organic matter (DOM), and mobility of heavy metals affected by simulated acid rain in contaminated acidic red soil and yellow red soil were studied. The results showed a decrease of pH and base saturation, and increase content of exchangeable acidity in both uncontaminated and contaminated red soil and yellow red soil within the pH decreasing of simulated acid rain, significantly. The content of exchangeable hydrogen is higher and exchangeable aluminum is lower in contaminated soils compared to uncontaminated soils. The release of aluminum was mainly affected by pH of simulated acid rain. At simulated acid rain pH of no less than 4.50, the release was almost the same in tested soils. At simulated acid rain pH of 3.50, the release was almost the same in red soil and different in yellow red soil, obviously. At simulated acid rain pH of 3.00, the release was improving significantly in tested soils. However, the release of aluminum was less in contaminated tested soils than in uncontaminated tested soils, and, at the same time, the mobility of available heavy metals in contaminated tested soils was increased significantly. The release of DOM increased in contaminated red soil and yellow red soil by simulated acid rain, and the complex of DOM-metal is useful for release and transport of available heavy metals.

Key words Simulated acid rain, Heavy metals, Aluminum, Dissolved organic matter, Bathe equilibrium experiment